Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Bindungsverhältnisse in Pyronsystemen.

Mit einem Anhang:

Über die Chlorierung von Chromonolen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelm-Universität zu Breslau

vorgelegt von

LOTHAR LORENZ.

Promotion: 30. Juli 1927.

Breslau 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Rigorosum: 18. Mai 1927.

Referent: Prof. Dr. Fritz Arndt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Teilfragen, die in dem Zusammenhang der Untersuchungen von F. Arndt und Mitarbeitern[1]) über die Bindungsverhältnisse in Pyron-, Thiopyron- und Dipyrylensystemen zu beantworten waren.

Die übliche Formel I der Pyrone (s. Formelregister) steht mit deren Verhalten in mehrfachem Widerspruch. Nach dieser Formel wären die Pyrone zweifach ungesättigte Ketone, müssten also gelb gefärbt sein wie Phoron, Dibenzal-aceton usw., Halochromie und Ketonreaktionen geben, und leicht Halogen addieren. In Wirklichkeit sind sie farblos, lösen sich farblos in Schwefelsäure, geben keine Ketonreaktionen, und eine Fähigkeit zu Bromaddition ist bisher nur beim Diphenyl-pyron beobachtet worden[2]), und auch hier ist die Addition nur locker. Was das Fehlen der Salzfarbe angeht, so besteht eine befriedigende Erklärung hierfür schon lange in der Kehrmann-Baeyer'schen Formel der Pyroniumsalze (nach heutiger Anschauung modifiziert Formel II), nach welcher diese Salze einen „aromatischen" Ring enthalten, ihr gesättigter Charakter also auf dieselben Gründe zurückgeführt ist wie bei den aromatischen Ringen überhaupt. Wie von Arndt und Mitarbeitern[3]) gezeigt, kann für gewisse Pyrone, nämlich die ausgesprochen basischen, deren typischer Vertreter das Dimethyl-pyron ist, angenommen werden, dass sie auch im freien Zustand eine gewisse Abweichung in Richtung auf Formel III zeigen, welche Formel sie als innere Salze mit aromatischen Ring erscheinen lässt, ähnlich wie es u. A. von Collie für die freien Pyrone ganz allgemein vorgeschlagen worden ist. Solche Verallgemeinerung ist aber, wie in der gleichen Mitteilung gezeigt, nicht zulässig; Pyrone mit acidificierendem R, wie Chelidon-säure-ester und auch schon Diphenyl-pyron können nicht so aufgefasst werden, da hier sogar die 4-Thio-derivate als Thioketone reagieren und daher erst recht von den schwefelfreien Stoffen angenommen werden muss, dass sie ein doppelt gebundenes γ-Sauerstoffatom enthalten, in diesem Sinne also Ketone sind. Der Widerspruch zwischen Formel I und Eigenschaften besteht aber auch bei ihnen unvermindert fort: auch sie sind farblos, reagieren nicht mit Ketonreagentien und zeigen wenig oder gar keinen ungesättigten Charakter. Man wird daraus folgern, dass auch bei diesen Pyronen der Ringsauerstoff nicht einfach als „Brücke" in einem doppelt ungesättigten Keton fungiert, wie Formel I angibt, sondern auch hier eine andere Rolle spielt, welche die Bindungsverhältnisse der ganzen Molekel verändert; dass also auch diese Pyrone als Zwischenstufen zwischen Formel I und

[1]) F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey B. **57**, 1903 (1924).
[2]) F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey B. **57**, 1910 (1924).
[3]) F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey B. **57**, 1903 (1924).

einem anderen Bindungssystem zu betrachten sind. Da ferner zwischen den beiden Typen von Pyronen keine scharfe Grenze zu ziehen ist, so wird man weiter annehmen, dass auch hier das Hetero-ringatom sich letzten Endes in gleichem Sinne betätigt wie in Formeln II und III, nur dass seine Funktion hier nicht als basische gelten kann; dass also die Auffassung III nur als Spezialfall eines allgemeineren Gesichtspunktes erscheint.

Besonders deutliche Fingerzeige in dieser Beziehung gab der Vergleich zweier von Arndt und Mitarbeitern[1]) dargestellter Stoffe, nämlich des 2,6 Diphenyl-1-thio-γ-pyrons (Formel IV) und des dazugehörigen Sulfons (Formel V). Das farblose Diphenyl-pyron IV gleicht seinem Sauerstoffisologen, dem gewöhnlichen Diphenyl-pyron, so weitgehend, dass die Funktionen des Ringschwefels in IV zweifellos die gleichen sind, wie die des Ringsauerstoffes im Diphenyl-pyron. Dagegen zeigt das Sulfon V viel mehr Ähnlichkeit mit Dibenzal-aceton VI. Es ist intensiv gelb gefärbt, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Halochromie und reagiert direkt mit Hydroxyl-amin. Nun schien es aber bedenklich, aus der sichtbaren Farbe Schlussfolgerungen zu ziehen; vielmehr erschien es notwendig festzustellen, ob die Zusammengehörigkeit von Diphenyl-pyron und Diphenyl-1-thio-pyron einerseits, von Diphenyl-thio-pyron-sulfon und Dibenzal-aceton andrerseits, sich über das ganze Absorptionsspektrum, insbesondere also auch auf die ultraviolette Absorption erstreckt. Hierin bestand eine meiner Aufgaben.

Die Absorptionsmessungen wurden im Chemischen Institut der Universität Leipzig mit freundlicher Erlaubnis von Herrn Geheimrat Hantzsch ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Hantzsch, sowie seinen Assistenten, besonders den Herren Dr. Carlssohn und Dr. Schmidt für ihr liebenswürdiges Interesse und ihre wertvollen Ratschläge und Hilfe zu danken.

Zuerst wurde zur Übersicht nach der Methode von Hartley-Baly gearbeitet, dann aber, um die Ergebnisse zu sichern, nach der Funken-Sektoren-Methode von Scheibe[2]). (Zur Exaktheit der Methode vergl. G. Rössler B. **59**,2606 (1926). Die Ergebnisse sind in den Kurventafeln (s. Beilage) zusammengestellt. Diese Kurven sind so gezeichnet, dass die Hartley-Baly-Kurven durch die exakten Ergebnisse der Scheibe'schen Methode verbessert sind. Eine Tabelle der Zahlenwerte findet sich im experimentellen Teil.

---

[1]) F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch B. **58**, 1640 (1925).
[2]) G. Scheibe, F. May und H. Fischer B. **57**, 1330 (1924).

Aus den Kurven ersieht man die enge Zusammengehörigkeit von 2,6 Diphenyl-γ-pyron und 2,6 Diphenyl-1-thio-γ-pyron (s. Kurve I und II). Im Vergleich zu diesen liegen die Kurven von Dibenzal-aceton und 2,6 Diphenyl-1-thio-γ-pyron-sulfon (Kurven III und IV) bei bedeutend längeren Wellen. Die Ähnlichkeit der beiden letztgenannten Stoffe, die aus der sichtbaren Farbe schon vermutet worden war, erstreckt sich also ebenfalls auf das gesamte untersuchte Spektralgebiet. Ein solcher Hypsochromieeffekt, wie er mit dem Ringschluss von Dibenzal-aceton zu Diphenyl-γ-pyron vorhanden ist, wird noch beim Vergleich von Phoron[1]) (Formel VII) mit 2,6 Dimethyl-γ-pyron und Pyron[2]) beobachtet. Im Gegensatz dazu stehen die Erfahrungen beim isocyklischen Ringschluss, der bathochrom ist. Eine Ausnahme hiervon bildet der Vergleich von Phoron mit Chinolen,[3]) die für das Auge farblos sind. Doch bezieht sich dieser Hypsochromieeffekt hauptsächlich auf den Teil der Phoronkurve, der im Sichtbaren liegt. Die Allgemeinabsorption ist nicht wesentlich verschoben. Auch geben die Chinole bekanntlich Ketonreaktionen. Wichtig war noch festzustellen, ob der Bathochromieeffekt beim Diphenyl-thio-pyron-sulfon gegenüber dem Diphenyl-thio-pyron nicht etwa ein spezifischer Effekt der SO_2-Gruppe sei, über deren optischen Einfluss noch sehr wenig bekannt ist. Der Vergleich der Kurven von Dimethyl-sulfid[4]) mit Dimethyl-sulfon (Kurven V und VI), der Vergleich von Diphenyl-thio-pyranon mit Diphenyl-thio-pyranon-sulfon (Formeln VIII und XI, Kurven VII und VIII) zeigt, dass die SO_2-Gruppe keine spezifische optische Wirkung ausübt. Die Wirkung der Sauerstoffe am Schwefel bei V kann also nur eine negative sein, indem sie den Schwefel verhindern, den Hypsochromieeffekt auszuüben, den er im nichtoxydierten Zustand bewirkt.

Man wird heute, bei der Unsicherheit in der Auslegung der Ergebnisse von Absorptionsuntersuchungen, aus dem mitgeteilten Befunde bei den Pyronen keine zu weit gehenden Schlüsse, z. B. über die Zuordnung einzelner Teile der Absorptionskurve zu bestimmten Teilen der Molekel, ziehen wollen. Sicher erscheint aber, dass auch den Pyronen vom Typ des Diphenyl-pyrons und -1-thio-pyrons nicht ohne weiteres eine Diolefin-ketonstruktur zukommt, wie sie bei Dibenzal-aceton und Diphenyl-pyron-sulfon vorliegt. Diese Besonderheit von IV, wie überhaupt der γ-Pyrone, muss von dem Hetero-ringatom ausgehen d. h. dieses muss im Ring eben anders als nach Formel IV fungieren und zwar in

[1]) J. Lifschitz Rec. **43**, 404 (1924).
[2]) E. C. C. Baly, J. N. Gollie, H. E. Watson Soc. **95**, 146 (1909).
[3]) J. Lifschitz Rec. **43**, 404 (1924).
[4]) A. Hantzsch B. **58**, 623 (1925).

einer Weise wie sie beim Sulfon V nicht möglich ist. Dies führt zu der Vermutung, dass es sich auch hier um das Koordinations-Vermögen dieses Schwefelatoms handelt, welches im Sulfon durch die Sauerstoffatome an ihm erledigt ist, im nichtoxydierten Thio-pyron dagegen sich innerhalb des Ringes betätigt. Zu derselben Auffassung führt auch die Tatsache, dass das genannte 1-Thio-pyron ausserordentlich viel schwerer zum Sulfon oxydierbar ist als sein Tetra-hydro-derivat, das Thio-pyranon. Man könnte freilich zunächst an eine sterische Hinderung durch die beiden Phenyle denken, die nach IV innerhalb der Ringebene liegen und den Schwefel schützen würden, während sie beim Thio-pyranon ausserhalb der Ringebene liegen. Aber dies kann nicht, oder jedenfalls nicht allein, der Grund sein; denn derselbe Unterschied besteht auch in der Oxydierbarkeit von Thio-chromon und Thio-chromanon, wo die genannte Erklärung nicht in Frage kommt. Vielmehr muss man schliessen, dass in dem Thio-pyron der Ringschwefel bedeutend vielseitiger in den Ring „eingebaut" ist, als in dem Thio-pyranon, sodass seine Oxydation zu dem Sulfon, wo er nur eine Brücke bildet, eine viel tiefgreifendere Reaktion ist, die zu der genannten Änderung der Eigenschaften führt. Diese Änderung erstreckt sich auch auf das γ-ständige Sauerstoffatom, indem es dieses unfähig macht, mit Ketonreagenzien zu reagieren, während die Tetra-hydro-derivate diese Ketonreaktion ganz glatt geben. Man kommt so zu der Ansicht, dass auch die Pyrone vom Typus des Chelidon-esters und des Diphenyl-pyrons eine Abweichung von den durch die übliche Formel I dargestellten Bindungsverhältnissen zeigen, und zwar in Richtung auf ein Bindungssystem, bei welchem das Hetero-ringatom ebenfalls eine höhere Koordinationszahl als zwei betätigt und damit die Ringdoppelbindungen inaktiviert werden, wobei von diesen auch gleichzeitig das γ-ständige Sauerstoffatom „affiziert" wird. Letzteres muss hier jedoch, im Gegensatze zu Typus III, so geschehen, dass das Sauerstoffatom seine Doppelbindung zu dem γ-ständigen Kohlenstoffatom beibehält, weil ja die 4-Thio-derivate der Pyrone dieses Typus den Charakter von Thio-ketonen bewahren. Man wird also auch bei dem γ-ständigen Sauerstoffatom seine noch freien Koordinations-stellen für seine Beteiligung an dem Bindungsausgleich verantwortlich machen, nicht seine Doppelbindung. Dies geht auch daraus hervor, dass bei den Dipyrylenen (X) wo an Stelle des γ-ständigen Sauerstoffatoms eine Doppelbindung zu einem zweiten Pyronsystem getreten ist, alle Doppelbindungen, auch die des Pyronringes, mit aller Deutlichkeit hervortreten und in ihrer gekreuzten Konjugation intensive Farbe hervorrufen. Die Mitwirkung des γ-ständigen Sauerstoffatoms ist also eine Bedingung dafür, dass das Hetero-ringatom die Ringdoppelbindungen inaktivieren kann.

Man wird eine Formel, die dies alles ausdrücken soll, so schreiben wie Formel XI. Bei dieser ist festzuhalten, dass die Sauerstoffatome ihre Wertigkeit -2 beibehalten haben, sie sind nur mit ihrem vollen Koordinationsvermögen in die Formel eingetreten.

Diese Formel XI soll nun nicht etwa die Konstitution der Pyrone von diesem Typus wiedergeben. Vielmehr soll angenommen werden, dass die Bindungsverhältnisse solcher Pyrone zwischen den durch die übliche Diolefin-ketonformel I und den durch die Formel XI ausgedrückten liegen. Zeigen doch die oben angegebenen Absorptionskurven, dass der Kurvenverlauf zwar ausserordentlich nach kürzeren Wellen hin verschoben ist, aber doch mit dem wirklicher Diolefin-ketone noch Ähnlichkeit hat.

Die Angabe, dass die Bindungsverhältnisse „zwischen den durch die Formeln I und XI angegebenen liegen" soll dabei folgendermassen verstanden werden:

Hantzsch[1]) hat kürzlich ausgesprochen, es sei zweckmässiger, sich konstitutive Verschiebungen diskontinuierlich, durch zwei verschiedene Formeln dargestellt, zu denken, und scheinbare Kontinuitäten durch verschiebbare Gleichgewichte zwischen solchen Isomeren zu erklären. Diese Auffassung hat sich ja auch weitgehend bewährt, man denke z. B. an die Keto-Enol-Tautomerie. Für die Pyrone würde sie Gleichgewichte zwischen den „Isomeren" I und III bezw. I und XI verlangen. Der Begriff des leicht verschiebbaren Gleichgewichts schliesst es aber in sich, dass beide Isomeren leicht in einander übergehen können. Die Geschwindigkeit dieses Überganges wird wesentlich von der Masse der Teilchen abhängen, die dabei ihre Lage ändern müssen. Bei der wirklichen Tautomerie sind diese Teilchen u. a. Wasserstoffkerne; dagegen bei dem Übergang zwischen obigen Formeln sind es ausschliesslich die etwa 2000 mal leichteren Elektronen, da alle Atomkerne ihre gegenseitige Lage beibehalten. In allen derartigen Fällen werden die verschiedenen Arten von Elektronenbewegungen so schnell wechseln, dass von einer Einzelexistenz der „Isomeren" nicht nur experimentell keine Rede ist, sondern auch theoretisch beide Bewegungsarten zusammen als eine einzige zusammengesetztere Elektronenbewegung aufgefasst werden können, deren Gesamtperiode innerhalb eines äusserst kleinen Zeitraumes beendet ist, und welche daher eine einzige bestimmte Molekel charakterisiert. Sind doch auch in einem einzelnen, individuellen Atom die Teilchen nicht in Ruhe, sondern wechseln ihre gegenseitige Lage periodisch. Demnach ist die „Abweichung" nicht räumlich, sondern zeitlich aufzufassen, und der Grad der Annäherung an eine der beiden Formeln müsste, wenn seine zahlenmässige Erfassung möglich wäre, in Zeitprozenten für diese

[1]) A. Hantzsch El. Ch. **30**,207 (1924).

Formel angegeben werden. Man sieht, dass diese Auffassung an die alte Theorie der „oscillierenden Valenzen“ erinnert.

In demselben Sinne ist auch die eingangs erwähnte „Abweichung in Richtung auf Formel III“ bei den Pyronen vom Typus des Dimethyl-pyrons zu verstehen. Die Zeitprozente der Formel III sind bei Dimethyl-pyron am grössten. In dem Masse, wie die Bindungsverhältnisse der Formel III zurücktreten, treten die der Formel XI zeitlich mehr hervor. Es besteht also zwischen den beiden Pyrontypen keine scharfe Grenze, sondern ein regelmässiger Übergang in der Reihenfolge: Dimethyl-pyron, Pyron, Diphenyl-pyron, Diphenyl-1-thio-pyron und Chelidon-ester. Diese Abstufung zeigt sich sehr deutlich an der Farbe der 4-Thio-derivate, welche beim Chelidon-ester das reine Blaugrün der wahren Thioketone, beim Dimethyl-pyron und Pyron nur orangegelb ist; sowie an der Leichtigkeit des Überganges in Dipyrylene.

Es wird also, wie schon eingangs gefordert, die Abweichung aller Pyrone von der Formel I auf derselben Ursache beruhen, nämlich auf dem Koordinationsvermögen des Hetero-ringatomes. Bei III (und II) führt dies aber nur zur Betätigung der Koordinationszahl 3 unter Bildung eines kationischen Komplexes, bei XI zur Betätigung der maximalen Koordinationszahl 4 unter Bildung eines Komplexes ohne ausgesprochene Überschussladung.

Offenbar spielt also die elektropolare Wertigkeit der 2-ständigen Kohlenstoffatome eine Rolle. Dieser Begriff der Elektrovalenz in organischen Verbindungen ist heute noch sehr unklar und keinesfalls zu verwechseln mit der regelmässigen Koordinationszahl 4 des Kohlenstoffes, welche fälschlich als 4-Wertigkeit bezeichnet wird. Die Erscheinung der Regelmässigkeiten bei der Benzolsubstitution[1]) zeigt, dass ein Atom ausgesprochener Ladung den ganzen Ring zu einer gewissen Polarität induziert. Und zwar so, dass das benachbarte Atom immer die entgegengesetzte Ladung erhält. In den Pyronen gibt es zwei solcher ladungsbestimmender Atome. Das Hetero-ringatom ist (ausser in V!) ausgesprochen negativ, das γ-Kohlenstoff-atom als Carbonylkohlenstoff ausgesprochen positiv. Diese beiden Einflüsse verstärken sich gegenseitig, da sie in derselben Richtung wirken: die Kohlenstoffe in Stellung 2 werden also ausgesprochen positiv, die Kohlenstoffatome in Stellung 3 ausgesprochen negativ (s. Formel XII). Beim Dimethyl-pyron wird diese Ladungsverteilung durch den Eintritt zweier negativer Methankohlenstoffe in Stellung 2,6 noch begünstigt werden.

Den beiden positiven Kohlenstoffatomen in Stellung 2 gegenüber wird das Hetero-ringatom wegen der gegenseitigen

[1]) D. Vorländer B. **52**, 263 und 274 ff. (1919)

Abstossung nur die Koordinationszahl 3 unter Bildung des bekannten „Oniumkomplexes“ äussern.

Dies wird, wenn auch in geringeren Grade, auch beim einfachen Pyron der Fall sein; denn der organisch gebundene Wasserstoff verhält sich, wie die Benzol-substitutions-Regelmässigkeiten zeigen, nicht als positiver Substituent, sondern indifferent. Tatsächlich verhält sich das 4-Thio-derivat des einfachen Pyrons noch ebenso wie das des Dimethyl-pyrons, und besonders spricht auch der hohe Siedepunkt des Pyrons im Vergleich zum Tetrahydropyron (Kp. Pyron: 215/217°, Tetra-hydro-pyron Kp. 163/166°) [1] für eine gewisse betainartige Struktur des Pyrons. Dass aber das Pyron schon weniger zur benzoiden Form III neigt als das Dimethyl-pyron erhellt aus der etwa viermal leichteren Hydrierbarkeit.[2])

Wird dann das Pyron in 2,6 ausgesprochen positiv substituiert, etwa durch Phenyl oder Carboxäthyl, so werden die 2-ständigen Kohlenstoffatome elektrisch neutral. Solchen Atomen gegenüber betätigt das Hetero-ringatom sein volles Koordinationsvermögen, wie die Anlagerung zweier Triphenyl-methyle an Äther beweist.[3]) Der Ringsauerstoff wie der nichtoxydierte Schwefel greift also mit der Koordinationszahl 4 in den Aufbau des Ringes ein. Man kommt so zu der Formel XI.

Bei dem Sulfon V dagegen hat der Ringschwefel nur zwei Koordinationsstellen für den Ring zur Verfügung, daher ist hier nur die Diolefin-ketonform möglich.

Von den kondensierten Pyronen sollen nur die Dibenzopyrone besprochen werden, d. h. also die Xanthone; nur diese wurden von mir bearbeitet. Das Xanthon XIII und das Thioxanthon XIV stehen in Bezug auf das Verhalten ihres Carbonyls etwa in der Mitte zwischen Diphenyl-pyron und Chelidon-ester. So zeigt Xanthion XV die zwischen rot und grün schillernde Farbe wie etwa 1,4 Dithio-diphenyl-pyron und geht zwar nicht beim Erhitzen für sich, wohl aber beim Erhitzen mit Kupferpulver[4]) in das Tetrabenzo-dipyrylen über und reagiert mit Hydroxyl-amin[5]), während andrerseits Xanthon und Thioxanthon als solche keine Ketonreaktionen geben.

Das Thioxanthon (XVI), welches ich erstmalig einwandfrei gewann, zeigt im Gegensatz zu den Angaben von R. Meyer[6]) noch tiefer nach grün spielende Farbe als das Xanthion, steht

---

[1]) W. Borsche B. **48,** 682 (1924).
[2]) W. Borsche B. **48,** 685 (1924).
[3]) J. Piccard Helv. chim. act. **7,** 802 (1924).
[4]) A. Schönberg B. **58,** 1793 (1925).
[5]) C. Gräbe u. P. Röder B. **32,** 1688 (1899).
[6]) R. Meyer u. J. Szanecki B. **33,** 2581 (1900).

also zu letzterem in demselben Verhältnis wie 1,4 Dithio-diphenyl-pyron zu 4-Thio-diphenyl-pyron.

Man wird daher die Funktionen des Heteroring-atoms und des Carbonyl-sauerstoffatoms in den Xanthonen ähnlich auffassen wie bei den Pyronen in XI. Unter diesen Umständen ist weder für das Xanthon noch für das Thio-xanthon ein Grund zur Farbigkeit einzusehen. Während aber das Xanthon als farblos bekannt ist, wird das Thio-xanthon im Schrifttum als citronengelb beschrieben. Diese Farbe beruht jedoch wohl auf geringfügigen Verunreinigungen; denn durch Behandeln mit 70%iger Überchlorsäure gelang es mir, ein nahezu farbloses Präparat von Thio-xanthon zu erhalten, das einen um 4° höheren Schmelzpunkt aufwies.

Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch zwischen der Xanthon- und der nichtkondensierten Pyronreihe: auch dann nämlich, wenn die vom Hetero-ringatom und vom Carbonyl-sauerstoff-atom gemeinsam ausgehende Ursache zur Inaktivierung der Doppelbindungen des Pyronringes wegfällt — d. h. beim Thio-xanthon-sulfon, beim Dixanthylen und Dithio-xanthylen — auch dann treten keine wirklichen Pyronring-doppelbindungen auf, weil sie im Sinne der Thiele'schen Lehre in den Benzolringen aufgelöst sind. Infolgedessen ist das Thio-xanthon-sulfon (Formel XVII) farblos[1]) im Gegensatz zu Diphenyl-thio-pyron-sulfon V.

Was die Dixanthylene betrifft, so konnte ich sowohl Dixanthylen (Formel XVIII) wie Dithio-xanthylen (XIX) in reinem und gut kristallisiertem Zustand gewinnen. Das Dithio-xanthylen ist farblos, Dixanthylen dagegen grünlich-gelb und zeigt Thermochromie, ähnlich, aber noch stärker, wie das zitronen-gelbe ms-Dianthron.[2]) Dass Dixanthylen mehr Farbe aufweist als Dithio-xanthylen, ist auffällig, da sonst ein Ersatz von Ringsauerstoff durch Ringschwefel farbverstärkend wirkt. Die Ursache liegt jedenfalls nicht in dem Pyronsystem als solchem; denn auch das Dithio-xanthylen-disulfon XX, das ich aus dem Dithio-xanthylen leicht gewinnen konnte, zeigt keinerlei Farbe im Gegensatz zum Auftreten der Farbe beim Diphenyl-thio-pyron-sulfon.

Tetraphenyl-dithio-pyrylen-disulfon XXI, das in diesem Zusammenhange besonders interessant gewesen wäre, konnte nicht erhalten werden, da bei dahingehenden Versuchen totale Aufspaltung unter Bildung von Schwefelsäure eintrat.

Wie schon oben hervorgehoben, ist bei den Dipyrylenen, wozu im weiteren Sinne auch die Dixanthylene gehören, ein benzoides Bindungssystem der Pyronringe nicht möglich, weil die Doppelbindung, die die beiden Pyronringe miteinander verbindet, nicht ohne weiteres die Rolle des γ-ständigen Sauerstoffs

[1]) F. Ullmann u. O. v. Glenk B. **49**, 2509 (1916).
[2]) H. Meyer M. **30**, 175 (1909).

in II, III und XI nachahmen kann. Für XI ist dies von vornherein klar. Dagegen könnte man auf den ersten Blick annehmen, dass ein Dipyrylen auch als „Dipyroxonium" (XXII) auftreten könnte. In Wirklichkeit treten aber solche Oxonium-(Sulfonium)-komplexe mit der Koordinationszahl 3, wie oben hervorgehoben, nur auf bei einer positiven Überschussladung dieser Molekelgegend. Bei der Salzbildung, sowohl bei der äusseren II, wie bei der inneren III, kommt diese Überschussladung dadurch zu Stande, dass das γ-ständige Sauerstoffatom die eine seiner Bindungen zum Kohlenstoff löst, was bedeutet, dass es ein Elektron zu sich allein hinüberzieht, sodass dieses nunmehr in dem Ringsystem fehlt. Bei III ist die entsprechende negative Überschussladung in dem γ-ständigen Sauerstoffatom lokalisiert, bei II dort durch den Eintritt eines Wasserstoffkernes aufgehoben, wofür die negative Ladung des Salzanions tritt. In einem isolierten Dipyroxonium müssten dann also die beiden miteinander verbundenen γ-ständigen Kohlenstoffatome sich mit ausgesprochen lokalisierter Ladung gegenüberstehen. Dies ist bei miteinander verbundenen Kohlenstoff-atomen offenbar nicht möglich, und es bleibt bei der durch die Doppelbindung ausgedrückten Elektronenbewegung. Wohl dagegen kann ein oder beide der Pyronringe in den Dipyrylenen in die benzoide Pyroxoniumformel übergehen, wenn die positive Überschussladung von aussen in das System hineingebracht wird. Ebenso nämlich, wie eine Säure mit sehr leicht abgebbaren Wasserstoffkern, also eine sehr starke Säure, selbst wenig basischen Pyronen, wie Diphenylpyron und 1-thio-pyron, durch die zwangsweise Addition eines Wasserstoffkernes an das γ-ständige Sauerstoffatom die reine Salzform II aufzwingt, so kann auch ein Dipyrylensystem die Molekel einer sehr starken Säure addieren, wobei der Wasserstoffkern an das mit dem γ-ständigen Kohlenstoffatom doppelt gebundene Kohlenstoffatom des oberen Ringes tritt (s. Formel XXIII), und die von ihm mitgebrachte positive Überschussladung sich ganz wie bei II zu dem Oniumkomplex des unteren Ringes hinüberschiebt. Man kommt so zu einem Meri-dipyr-oxonium-salz. (XXIII) Diese Salze sind mit den merichinoiden vergleichbar, indem der eine Pyronring rein benzoid, der andere rein diolefinisch ist. Besonders ist zu beachten, dass diese Meri-dipyr-oxonium-salze dieselbe Oxydationsstufe wie das Dipyrylen darstellen: sie entstehen ja durch einfache Addition von Dipyrylen und Säure und sind in diesem Sinne wieder spaltbar.

Solche Meri-perchlorate wurden von mir erhalten durch Einwirkung von 70%iger Überchlorsäure auf Tetraphenyl-dipyrylen, ja sogar, trotz der stark acidificierenden Carboxäthyle, auf Dipyrylen-tetra-carbonester. Die Bildung dieser Perchlorate macht sich schon in der Lösung durch bedeutende Farbvertiefung be-

merkbar. Diese ist ja auch in Anbetracht der oben angedeuteten Beziehungen zum merichinoiden Prinzip zu erwarten. Das rote Meri-perchlorat des Dipyrylen-tetra-carbon-esters (Formel XXIII $R=COOC_2H_5$) wurde analysenrein erhalten. Bei dem Tetraphenyl-dipyrylen liess sich eine teilweise Oxydation nicht ganz vermeiden, noch weniger beim Tetraphenyl-dithio-pyrylen. Von den Dixanthylenen wurden keine Merisalze erhalten.

Die zweite Möglichkeit, die erforderliche Überschussladung von äussen in das Dipyrylen-system hineinzubringen, besteht in Oxydation. Denn Oxydation bedeutet ja nichts weiter als Entziehung von Elektronen. Eine Oxydation des Dipyrylen-systems um nur eine Wertigkeit d h. wieder unter Bildung eines Meridipyr-oxonium-komplexes ist aber nicht möglich, weil dann am γ-ständigen Kohlenstoffatom des nicht benzoid gewordenen Pyronringes eine Bindungsstelle freibliebe. Vielmehr muss die Oxydation gleich um zwei positive Wertigkeiten unter Benzoidwerden beider Pyronringe erfolgen. Es entstehen so Holo-dipyroxoniumsalze (Formel XXIV). Solche Holo-salze konnte ich u. a. erhalten durch stärkeres Einwirken von 70 %iger Überchlorsäure, wobei diese gleichzeitig oxydierend wirkt. Beim Tetraphenyl-dipyrylen (Formel XXIV $R = C_6H_5$) und seinem Schwefel-isologen sind diese schwächer gefärbt als die schwarzbraunen Meri-perchlorate, nämlich rot. Beim Dipyrylen-tetra-carbon-ester war das Holosalz als solches nicht fassbar, jedoch scheint der plötzliche Farbumschlag von dunkelrot nach grün, wie man ihn beim Erhitzen der Schwefelsäure-lösung oder der Eisessig-Überchlorsäurelösung beobachtet, auf solchem Übergang von der Meri- zur Holoform zu beruhen. Dafür spricht, dass der Farbumschlag auch ohne Erhitzen bei Zugabe von Brom — also eines Oxydationsmittels — auftritt.

Interessant ist in diesem Zusammenhange, dass auch das nach Reduktion des Dimethyl-pyrons nach Baeyer und Piccard[1]) zu erhaltende Perchlorat inzwischen von Piccard und Oppenheim[2]) als Meri-dipyr-oxonium-perchlorat aufgefasst wird, und dass auch dieses in ein schwächer gefärbtes Holo-dipyroxonium-perchlorat übergeht.

Dagegen ist es Piccard ebensowenig wie Arndt und seinen Mitarbeitern[3]) gelungen die dem Merisalz zugrunde liegende Pseudo-base, nämlich Tetramethyl-dipyrylen (Formel X,$R=CH_3$) zu gewinnen. Offenbar drängen die oben erwähnten Elektrovalenzbedingungen gerade des Dimethyl-pyronringes derartig zu der benzoiden Oniumform, dass, ebenso wie das 4-Thio-dimethyl-pyron

---

[1]) A. v. Baeyer u. J. Piccard A. **407**, 346 (1914)
[2]) E. Oppenheim, Thèse, Lausanne 1924.
[3]) F. Arndt, E. Scholz u. P. Nachtwey B. **57**, 1903 (1924).

stark zur Oxoniumbetainform neigt und daher die Dipyrylenreaktion gar nicht erst gibt, auch das dimolekulare Gebilde, soweit es bei der Reduktion entsteht, auch nur in der Oniumform existieren kann.

Am einfachsten wird der Übergang von Dipyrylen in ein Holo-dipyroxonium-salz durch direkte Einwirkung von Halogen bewirkt, wobei das zur Wertigkeit -1 reduzierte Halogen auch die Rolle des Anions übernimmt. Bei Anwendung von Brom tritt jedoch nicht einfaches Brom-anion auf, sondern dieses addiert noch je ein Molekel Brom zum Perbromid-anion, sodass im ganzen 6 Atome Brom addiert werden. Da dieses Perbromid-anion selber farbgebend ist, so sind diese Perbromide erheblich tiefer gefärbt als andere Holo-salze des entsprechenden Systems. Solche Holo-perbromide sind bereits von Arndt[1]) durch Bromaddition an Tetraphenyl-dipyrylen (braunes Perbromid. Formel XXIV $A^- = Br_3^-$ Br_2) und an Dixanthylen (hellziegelrotes Perbromid) erhalten worden. Dagegen war beim Dipyrylen-tetracarbon-ester durch direkte Einwirkung von Brom (ohne Ueberchlorsäure) kein Dipyroxonium-salz zu erhalten, sondern es trat, offenbar unter Angriff der Doppelbindung, völlige Aufspaltung ein. Dem schwach basischen Dipyrylen-tetracarbon-ester zwingt also nur allerstärkste Säurewirkung die Onium-struktur auf.

Das Dixanthionium-perbromid (Formel XXV), das man bei analoger Einwirkung von Brom auf Dithio-xanthylen erhält, ist erwarteter Weise tiefer gefärbt als sein Sauerstoff-isologes, nämlich karminrot, da die Thioniumgruppe optisch wirksamer ist als die Oxoniumgruppe.

Dagegen verhält sich das Tetraphenyl-dithiopyrylen bei der Einwirkung von Brom von den vorgenannten Stoffen verschieden. Bei geeigneten Versuchsbedingungen erhält man zwar auch ein Hexabromid. Doch ist dieses in der Farbe bedeutend heller als das Sauerstoffisologe, nämlich goldgelb. So kommt diesem Tetraphenyl-dithiopyrylen-hexabromid kaum die Struktur eines Dithionium-perbromides zu. Nach wochenlangem Aufbewahren an der Luft oder in Äther wird es rotbraun, sodass es vielleicht nunmehr in die Oniumform übergegangen ist. Beim goldgelben Bromid ist das Brom vielleicht an die Doppelbindungen getreten. Dies wäre ein ähnliches Verhalten, wie es oben beim Dipyrylen-tetra-carbon-ester angenommen wurde, und wäre insofern verständlich, als das Diphenyl-1-thio-pyron schwächer basisch ist als das Diphenyl-pyron. (Siehe die Seite 8 gegebene Stufenfolge). Merkwürdig ist, dass der gold-gelbe Stoff bei Anwendung eines Überschusses von Brom noch mehr Brom addiert, ohne seine äusseren Eigenschaften zu verändern.

[1]) F. Arndt, E. Scholz u. P. Nachtwey B. **57**, 1907 (1924).

Eine wesentliche Stütze für die Onium-perbromid-formel bilden die Chloradditions-produkte. Das Chlor zeigt ja gar keine Neigung, Perchloride zu bilden. So dürfen, wenn die Oniumformel richtig ist, nur 2 Chloratome von den Dipyrylenen addiert werden; dies ist tatsächlich der Fall.

Man erhält jedoch bei der Einwirkung von Chlor auf Tetraphenyl-dipyrylen und Tetraphenyl-dithiopyrylen jeweils zwei verschiedene Stoffe. Zunächst entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Tetraphenyl-dipyrylens und seines Schwefelsisologen ein tiefschwarzer Stoff, der aber nicht zu fassen ist. Bei der Zugabe von genau einem Mol Chlor schlägt die Farbe der Flüssigkeit in hellrot um. Hieraus lässt sich ein hellroter Stoff isolieren.

Diese hellroten Chloradditions-produkte wandeln sich in einen schwarzen Stoff um, der anscheinend mit dem zuerst entstandenen identisch ist. Diese Rückverwandlung dauert beim Tetraphenyl-dithio-dipyrylen wenige Minuten bis mehrere Tage und ist nicht zu verhindern. Doch wandelt sich das schwarze Tetraphenyl-dithiopyrylen-chlorid ohne erkennbare äussere Bedingungen manchmal wieder in das rote Chlorid zurück. Es ist aber ohne Schwierigkeiten möglich, beide Stoffe zu analysieren. Beim Tetraphenyl-dipyrylen geht die Umwandlung des roten in den schwarzen Stoff zu rasch, als dass der rote Stoff der eingehenden Untersuchung zugänglich wäre. Beim Tetraphenyl-dithiopyrylen enthalten beide Stoffe, wie erwartet, 2 Atome Chlor. Bei Tetraphenyl-dipyrylen enthält der schwarze Stoff ebenfalls 2 Atome Chlor.

Diese Tatsachen führen zu der Annahme, dass die roten Dichloride Holo-dionium-dichloride sind (Formel XXIV $A^{-} = Cl^{-}$); ihre rote Farbe entspricht den roten Perchloraten derselben Reihe, und die hellere Farbe im Vergleich zu den braunen Perbromiden erklärt sich aus dem Fehlen eines farbgebenden Anions. Für die schwarzen Dichloride drängt sich in Anbetracht ihrer tiefen Farbe die Annahme auf, dass sie Merisalze von der Formel XXVI sind, dass also die Addition einer Chlormolekel in ähnlicher Weise stattgefunden hat wie die Addition einer Säuremolekel.

Bei den Dixanthylenen ist das Bild der Reaktion das gleiche (Auftreten eines schwarzen Stoffes, der sich in einen roten umwandelt.) Jedoch wurde durch schon bei Beginn der Reaktion auftretenden Chlorwasserstoff, der eine Chlorsubstitution in den Benzolkernen anzeigt, die weitere Verfolgung der Verhältnisse hier verhindert.

Chlorierung von Chromonolen.

Im Rahmen der allgemeinen Untersuchung der Pyronringsysteme, bei der, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, der

Vergleich von Sauerstoff- und Schwefel-isologen eine wichtige Rolle spielt, wurde von mir auch die Chlorierung von Chromonolen untersucht. Der eigentliche Zweck dieser Untersuchungen war, 2,2'-Dichlor-chromonole zu gewinnen und aus diesen, entsprechend der von Eistert[1]) beschriebenen Darstellung von Thiochromon-diolen, schwefelfreie Chromon-diole zu gewinnen, welche beim Vergleich mit den Thio-chromon-diolen und den von Eistert über diese gemachten Erfahrungen interessante theoretische Aufschlüsse zu versprechen schienen. Es zeigte sich jedoch, das schon die 2,2' Dichlor-chromonole nicht zu erhalten waren. Selbst durch stärkste Chlorierungsmittel unter extremsten Bedingungen konnten aus den untersuchten Chromonolen, nämlich Chromonol, und 6-Methy-chromonol, nur Monochlor-derivate gewonnen werden. Dieses eine Chloratom steht im 6-Methyl-chronomol sicher in Stellung 2 (vgl. Formel XXX), da ein Angriff auf den Benzolring bei besetzter Stellung 6 nach allen Erfahrungen nicht stattfindet. Das gleiche muss dann auch von dem einfachen Chlor-chromonol gelten, da bei einem Angriff der Stellung 6 ein Dichlorid zu erwarten wäre.

Die Tatsache, dass bei den Thio-chromonolen in Stellung 2 eine zweifache Chlorsubstitution, bei den Chromonolen nur eine einfache möglich ist, kann als weitere Stütze für die von Arndt wiederholt ausgesprochene Ansicht gelten, dass der Ring-schwefel die benachbarte Gruppe stärker aktiviert als der Ringsauerstoff.

Das 6-Methyl-chromonol war nach der Methode von Arndt und Källner[2]) nur in noch schlechterer Ausbeute als das einfache Chromonol zu erhalten. Es wurde daher gewonnen durch Darstellung des Kaliumsalzes der Isonitroso-verbindung des 6-Methyl-chromanons unter geringer Modifizierung der Vorschrift, die Pfeiffer[3]) für andere Chromanone gegeben hat. Dagegen gab die Verseifung der Isonitrosoverbindung zum Chromonol nach den Pfeiffer'schen Vorschriften keine irgend annehmbaren Resultate. Sie wurde aber glatt erreicht durch blosses Kochen der Isonitroso-verbindung oder einfacher direkt ihres Kaliumsalzes mit 2-normaler wässriger Salzsäure. Dieser Weg erwies sich dann auch für die Darstellung des einfachen Chromonols als der weitaus beste.

---

[1]) B. Eistert, Dissertation Breslau 1927.
[2]) F. Arndt u. G. Källner B. **57**, 202 (1924).
[3]) P. Pfeiffer u. J. Oberlin B. **57**, 208 (1924).

EXPERIMENTELLES.

Optische Untersuchungen.

Die Untersuchung der ultravioletten Absorption der nachstehenden Stoffe wurde zuerst nach der Methode von Hartley-Baly vorgenommen. Die besonders interessierenden Teile der Kurven wurden dann nach der Funken-Sektoren Methode von Scheibe[1]) untersucht. Da noch keine Einheitlichkeit in der Wiedergabe der Ergebnisse erzielt ist, werden in den folgenden Tabellen die Wellenzahlen angegeben, bei denen der einfallende Lichtstrahl auf $^1/_{10}$ seiner Intensität geschwächt ist. Die zur Eingrenzung mitaufgenommenen Schwächungsverhältnisse $^1/_5$ und $^1/_{20}$ sind nicht angegeben.

Die verwendete Plattensorte war Agfa Spezial. Die benutzten Messkolben waren geeicht, ebenso die Pipetten; der verwendete Äthyl-alkohol optisch rein.

Die Herstellung der Lösungen geschah ausser bei Dimethylsulfon in folgender Weise: Genau $^1/_{2000}$ Mol der Substanz wurde abgewogen und mit dem angegebenen Lösungsmittel zu 50 ccm gelöst. Die Verdünnung auf die niedrigere Zehnerpotenz der Konzentration wurde ausgeführt, indem 5 ccm abpipettiert und auf 50 ccm aufgefüllt wurden.

Diphenyl-γ-pyron.[2]) Die Verseifung der Dehydro-benzoyl-essig-säure ergibt bei folgender Modifizierung der Feist-'schen Vorschrift bessere Ausbeute und reineres Präparat:

Dehydro-benzoyl-essig-säure wird mit reichlich konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 5 Stunden auf 185° bis höchstens 190° erhitzt. Umkristallisieren aus Ligroin (100°—120°) unter Zusatz von Tierkohle gibt aus dem gelben Rohprodukt farbloses Diphenyl-pyron vom Schmp. 139/140°. Aus 10 gr. Dehydro-benzoyl-essig-säure erhält man so 6 gr. Diphenyl-pyron.

Diphenyl-pyron, das zum Zwecke der optischen Untersuchung noch mehrmals aus verdünntem Äthanol umkristallisiert war, wurde in n/100, n/1000 und n/10000 alkoholischer Lösung untersucht. Die Hartley-Baly-Kurve s. Kurventafel, Kurve I.

---

[1]) G. Scheibe, F. May u. H. Fischer B. **57**, 1330 (1924).
[2]) F. Feist B. **23**, 3734 (1884).

Nach der Funken-Sektoren-Methode wurde n/10000 alkoholische Lösung untersucht.

mm n/10000 Lsg.	10	8	6,3	5
	3200	3225 4268	3272 4185	3350 3752

Diphenyl-thio-pyranon[1]). Untersucht wurden beide aus Äther umkristallisierten Modifikationen. Die völlig farblosen Präparate der beiden Modifikationen (Schmp. 87/88° und 112/113°) zeigten praktisch dieselbe Absorption. (Kurve VII). Von der hochschmelzenden Modifikation wurde nur die Absorption in n/100 alkoholischer Lösung aufgenommen, von der niedrigschmelzenden die Absorption in n/100, n/1000 und n/10000 alkoholischer und ätherischer Lösung, welch beide Lösungen sich in ihrer Absorption nicht unterschieden.

Die Funken-Sektoren-methode ergab nichts Neues:

mm n/10000 Lsg.	2500	1600	1000	630	400
	3500	3616	3667	3695	3714

Diphenyl-thio-pyranon-sulfon[2]). Hochschmelzende Modifikation. Nicht umkristallisiert, sondern nur mehrmals umgefällt. Die Ergebnisse daher nur qualitativ. (Kurve VIII). Aufgenommen in n/100 und n/1000 alkoholischer Lösung. Auf die Wiedergabe der Zahlen nach der Funken-Sektoren-methode wird verzichtet, da auch diese hier nur qualitativ zu bewerten.

Diphenyl-1-thio-pyron[3]). Durch oftmaliges Umkristallisieren aus Ligroin (100/120°) gelang es, ein völlig reines, farbloses Präparat in langen derben Nadeln zu erhalten. Schmp. 132/133°. Aufgenommen in n/1000 und n/10000 alkoholischer Lösung. Hartley-Baly-kurven s. Kurve II. Funken-Sektoren-methode n/10000 alkoholische Lösung:

mm n/10000 Lsg.	10	8	6,3	5	4
	3053	3101 4268	3168 4090	3240 3648	3366

[1]) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch B. **58,** 1637 (1925).
[2]) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch B. **58,** 1638 (1925).
[3]) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch B. **58,** 1639 (1925).

Diphenyl-thio-pyron-sulfon[1]). Nach beiden l. c. angegebenen Methoden dargestellt, durch oftmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Lange, zitronengelbe, stark glänzende Nadeln. Schmp. 144/145°.

Hartley-Baly-aufnahmen in n/1000 und n/10000 Lösung. (Kurve IV). Funken-Sektoren-methode n/1000 und n/10000 alkoholischer Lösung:

mm n/10000 Lsg.	100	63	39,7	25,2	20	13	10	8	6,3	5	4
	2595	2645	2666	2687	2700	2743	2800	2884	2934	3225	
						3600	3579	3490	3391		
						3832	3850	3910	4010	4160	4286

Dimethyl-sulfon. Aus Dimethyl-sulfid durch Oxydation mit Eisessig-Perhydrol. Schmp. 110°. Aus Äthanol lange farblose Nadeln. Hartley-Baly-aufnahmen s. Kurve VI. In n/5 alkoholischer Lösung.

Versuche in der Xanthonreihe.

Thioxanthon. Dargestellt nach Davis und Smiles[2]). Das reinste auf diesem Wege gewonnene Produkt vom Schm. 209° wurde in ziemlich viel heisser Überchlorsäure von 70% gelöst. Aus der heissen braunen Lösung schied sich beim Erkalten ein kristalliner Stoff von brauner Farbe ab, der an der Luft immer heller wurde. Als sich die Farbe nicht mehr änderte, wurde aus wenig Benzol umkristallisiert. Das Thio-xanthon wurde in fast farblosen (nur ganz schwach gelblichen) Kryställchen vom Schmp. 213° erhalten. Dieses reinste Thioxanthon zeigte bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht schöne gelbe Fluorescenz. War das Produkt nicht ganz rein — z. B. ein völlig gleich aussehendes vom Schmp. 212° —, so zeigte es keine Fluorescenz.

Die Oxydation zum Thio-xanthon-sulfon[3]) mit Eisessig-Perhydrol war nach einer Viertelstunde beendet. Dieses war fast farblos. Schmp. 184°. Es liess sich schon durch Zinkstaub und Eisessig zu o-Diphenylen-methan-sulfon (Formel XXVII) reduzieren. Schmp. 171°.

Thio-xanthion. Sicher gelingt die Darstellung nach folgender Vorschrift: Eine Lösung von 1 gr Thio-xanthon in 50 ccm heissem Xylol wird mit 4 gr Phosphor-pentasulfid eine Stunde unter Rückfluss am starken Sieden gehalten. Dann wird noch heiss filtriert und das Xylol aus dem Rückstand, zuletzt im Vakuum,

[1]) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch B. **58**, 1640 (1925).
[2]) E. G. Davis u. S. Smiles Soc. **97**, 1296 (1910).
[3]) F. Ullmann u. O. v. Glenck B. **49**, 2509 (1916).

verjagt. Destillations- wie Filterrückstand werden mit Schwefelammonium-lösung behandelt. Die zurückbleibenden Massen werden gesondert aus Xylol umkristallisiert. Man erhält lange, spiessige, infolge des starken Oberflächenglanzes tiefdunkelgrün erscheinende Nadeln, oder bei schneller Kristallisation braune, etwas verfilzte Nädelchen. Schmp. 176°. Thio-xanthion ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äthanol. Die Lösung in Benzol und Xylol ist in der Durchsicht rot, in der Aufsicht und in dünnen Schichten grün, in Chloroform rein grün, in konzentrierter Schwefelsäure dunkel-orange mit schwacher orangefarbener Fluorescenz. Beim Ausspritzen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fällt ein feinkristalliner hellgelber Niederschlag, der beim Umkristallisieren wieder die grünen Nadeln des Thio-xanthions liefert. In konzentrierter Salzsäure ist dieses wenig, mit schwach rosa Farbe löslich.

Thio-xanthion gibt auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° kein Dithioxanthylen.

0,1499 gr, 0,1214 gr Sbst.: 0,3757 gr, 0,3046 gr CO_2.
0,0486 gr, 0,0395 gr H_2O.
0,3097 gr, 0,2503 gr $BaSO_4$.
$C_{13}H_8S_2$ Ber: 68,4% C, 3,5% H, 28,1% S.
Gef: 68,4% C, 3,6% H, 28,4% S.
68,4% C, 3,6% H, 28,3% S.

Dixanthylen[1]). Das Rohprodukt lässt sich gut aus wenig Xylol umkristallisieren. Man erhält es dann in schönen, schwach gelbgrünlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 325° korr. Th. Die Lösung in höher siedenden Lösungsmitteln ist thermochrom; in Xylol heiss flaschengrün, kalt hellgelb; in o-Dichlor-benzol (Kp. 179°) heiss blaugrün, kalt hellgelb, auch ohne Auskristallisation des Stoffes. Die Schmelze ist ebenfalls blaugrün und wird beim Erstarren wieder hellgelb. Unter ultraviolettem Licht zeigt das Dixanthylen eine ungemein intensive hellblaue Fluorescenz.

Dithioxanthylen. Darstellung nach F. Mayer[2]), der den Stoff nicht analysenrein erhielt. Dies erreicht man jedoch leicht durch Umkristallisieren aus Xylol. Man erhält so das Dithioxanthylen in farblosen Kristallen mit ganz schwachem orangefarbenem Schimmer. Es löst sich leidlich in heissem Chloroform; diese Lösung zeigt eine beim Abkühlen immer intensiver werdende hellblaue Fluorescenz; leicht löslich in o-Dichlor-benzol ohne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz löslich. In ultraviolettem Licht blaue Fluorescenz, schwächer und dunkler als beim Sauerstoffisologen. Schmp. 346° korr. Th. Die Schmelze ist braun.

[1]) G. Gurgenjanz u. St. v. Kostanecki B. **28,** 2310 (1895).
[2]) F. Mayer B. **42,** 1136 (1909).

0,1719 gr. Sbst.: 0,5009 gr CO_2, 0,0606 gr H_2O, 0,2046 gr $BaSO_4$.
$C_{26}H_{16}S_2$ Ber.: 79,5 % C, 4,1 % H, 16,4 % S.
Gef.: 79,5 % C, 4,0 % H, 16,4 % S.

Die Analyse stimmt also auf das reine Dithioxanthylen. Trotzdem wurde ein Präparat von höherem Schmp. und etwas anderen Eigenschaften durch Schwefel-abspaltung aus Thio-xanthion analog der Darstellung des Dixanthylens nach Schönberg [1]) erhalten.

1 gr. Thio-xanthion wird mit 4 gr. Naturkupfer C im Kohlendioxydstrom eine Stunde auf 200° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Xylol ausgezogen. Das Dithioxanthylen kristallisiert farblos aus, verliert aber trotz häufigen Umkristallisierens nicht einen gewissen schwach rosa Schein, der anscheinend vom Kupfer herrührt. Schmp. 365° korr. Th. Die Schmelze ist, im Gegensatz zu dem durch Reduktion gewonnenen Präparat, klar und farblos. Die übrigen Eigenschaften, z. B. Fluorescenz in Chloroform und unter ultraviolettem Licht stimmen überein.

0,1732 gr Sbst: 0,5057 gr CO_2; 0,0661 gr H_2O, 0,2078 gr $BaSO_4$.
$C_{26}H_{16}S_2$ Ber.: 79,5 % C, 4,1 % H, 16,4 % S.
Gef.: 79,6 % C, 4,3 % H, 16,5 % S.

Dithioxanthylen-disulfon. 0,3 gr Dithioxanthylen (gut ausgebildete Kristalle) werden mit 150 ccm Eisessig und 10 ccm Perhydrol gekocht. Zwischen den derben Kristallen des Ausgangsstoffes sammelt sich ein feinkristalliner Stoff an. Nach 5 Minuten sind die derben Kristalle verschwunden und damit die Umsetzung beendet. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag zur Entfernung etwa nicht umgesetzten Ausgangsstoffes mehrfach mit heissem o-Dichlor-benzol ausgezogen. Umkristallisieren ist nicht möglich, da der Stoff nur in konzentrierter Schwefelsäure und in 70%iger Überchlorsäure einigermassen löslich ist. Farblose Kriställchen.

Der Schmelzpunkt des reinen Stoffes liegt über 500° korr. Th. Von 380° korr. Th. ab tritt geringe Bräunung ein, die aber auch bei 500° noch nicht wesentlich ist. Auf dem Platinblech schmilzt der Stoff bei beginnender Rotglut zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit. Durch Brom keine Veränderung. Fluorescenz im ultravioletten Licht wie bei Dithioxanthylen. Da der Stoff auch bei Rotglut im Sauerstoffstrom nur äußerst schwer verbrennt, wurde er mit 0,5 gr Vanadin-pentoxyd gemischt nach Dennstedt verbrannt.

0,1981 gr Sbst.: 0,4977 gr CO_2; 0,0540 gr H_2O, 0,2028 gr $BaSO_4$.
$C_{26}H_{16}O_4S_2$ Ber.: 68,4 % C, 3,5 % H, 14,1 % S.
Gef.: 68,5 % C, 3,6 % H, 14,1 % S.

[1]) A. Schönberg B. **57**, 2133 (1924).

Meri- und Holo-oniumsalze der Dipyrylen- und Dixanthylen-systeme.

Perchlorate.

Meri-perchlorat aus Tetraphenyl-dipyrylen. Zur Darstellung des Meri-perchlorats kocht man 0,1 gr (durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser feinstverteiltes) Tetraphenyl-dipyrylen in 500 ccm Eisessig auf, während durch den Eisessig in ziemlich raschem Strome Kohlendioxyd geleitet wird. Nach einigen Minuten starken Kochens wird rasch in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben filtriert. Während des Filtrierens leitet man einen starken Strom Kohlendioxyd über den Trichter. In die dunkelgefärbte Eisessig-lösung, durch die dauernd Kohlendioxyd hindurchperlt, gibt man einige Tropfen einer 70%igen Überchlorsäure und lässt erkalten. Zeigt die Lösung über dem Niederschlage eine schwache blaue Fluorescenz, so besteht der Niederschlag im wesentlichen aus Meri-perchlorat. Dieses bildet eine braunschwarze feinkristalline Masse und zersetzt sich bei 287/288° mit ziemlicher Brisanz. Die Analyse wurde nach Piccard[1]) ausgeführt.

0,1838 gr Sbst.: 0,0540 gr Ag Cl.
$C_{34}H_{25}O_6Cl$ Ber.: 6,3 % Cl.
Gef.: 7,3 % Cl.

Die Analyse weist auf eine Beimischung von Holo-perchlorat hin.

Holo-perchlorat aus Tetraphenyl-dipyrylen. Dieses stellt man dar durch längeres Erhitzen von Tetraphenyl-dipyrylen mit 70%iger Überchlor-säure auf gegen 200°. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch verwandelt sich dabei in eine rote Lösung, aus der beim Erkalten das Holo-perchlorat als roter Stoff sich abscheidet. (Der Versuch ist mir nicht immer gelungen; anscheinend benötigt man eine mindestens 70%ige Ueberchlorsäure. Schwächere Überchlorsäure oxydiert nicht genügend). Das Tetraphenyl-dipyroxonium-holo-perchlorat verpufft beim Erhitzen sehr energisch; jedoch bereitet die Analyse nach der Sodamethode kaum Schwierigkeiten.

0,1674 gr Sbst.: 0,0708 gr Ag Cl.
$C_{34}H_{24}O_{10}Cl_2$ Ber.: 10,7 % Cl.
Gef.: 10,5 % Cl.

Meri-perchlorat aus Dipyrylen-tetracarbon-ester. Zu einer Lösung von Dipyrylen-tetra-carbon-ester in heissem Eisessig wurden einige ccm 70% Überchlor-säure gegeben. Die

[1]) J. Piccard Am. **40**, 1088 (1918).

Farbe der Lösung wurde hierbei viel dunkler. Nach Stehen in der Kälte schied sich das Meri-perchlorat in hochroten Nadeln aus. Analyse nach der Soda-methode:

0,2000 gr, 0,2000 gr Sbst.: 0,0510 gr, 0,0512 gr Ag Cl.
$C_{22}H_{25}O_{14}Cl$ Ber.: 6,5% Cl.
Gef.: 6,3%, 6,3% Cl.

Beim Erhitzen der überchlorsauren oder schwefelsauren Lösung des Dipyrylen-tetracarbon-esters trat ein Farbumschlag nach grün ein. Denselben Farbumschlag beobachtete man bei Zugabe von Brom zu der Eisessig-Überchlorsäure-lösung. Es konnte aber nichts isoliert werden.

Addition von Halogen.

Tetraphenyl-dithiopyrylen und Brom. Zu einer Lösung von 0,3015 gr Tetraphenyl-dithiopyrylen in 250 ccm heißem Chloroform wurde nach Erkalten eine Lösung von Brom in Chloroform, die 0,0165 gr Brom im ccm enthielt, aus einer Bürette zugetropft. Es scheidet sich dabei ein feiner goldgelber Niederschlag ab. Die tiefdunkle Lösung wurde nach Zusatz von 18,3 ccm der Bromlösung hellrot; gleichzeitig trat nunmehr bei Tüpfelprobe des Reaktionsgemisches auf Kalium-jodid-stärkepapier erstmalig Bläuung ein.

Titration der Bromlösung unmittelbar vor Versuch:

10 ccm der Bromlösung abpipettiert und auf 100 ccm aufgefüllt.

30 ccm dieser letzteren Bromlösung verbrauchten 52,4 ccm einer n/100 Thiosulfat-lösung vom log. Titer: 98237.

1 ccm der ursprünglichen Bromlösung enthielt also 0,0165 gr Brom.

Titration des Versuches:

Verbrauch an Bromlösung: 18,3 ccm.	Also 0,3020 gr Brom.
Ber. für 6 Atome Brom:	0,2913 gr Brom.
Mithin Mehrverbrauch:	0,0107 gr Brom
	= etwa 1/5 Atom.

Der goldgelbe Niederschlag wurde nun abgesaugt und mit 50 ccm wasserfreiem Äther mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen; nun wieder abgesaugt und nach längerem Aufbewahren im Vakuum-exsikkator analysiert:

0,1367 gr Sbst.: 0,2102 gr CO_2, 0,0314 gr H_2O,
0,1523 gr Sbst.: 0,0741 gr $BaSO_4$.
0,1657 gr Sbst.: 0,1911 gr Ag Br.
$C_{34}H_{24}S_2Br_6$ Ber.: 41,8% C, 2,5% H, 6,6% S, 49,1% Br.
Gef.: 41,9% C, 2,6% H, 6,7% S, 49,1% Br.

Das Silberbromid wurde im Chlorstrom zu Silberchlorid abgeröstet, um einen etwaigen, durch zurückgehaltenes Chloroform bedingten Chlorgehalt zu finden.

0,1911 gr Ag Br gaben 0,1464 gr Ag Cl. Ber.: 0,1459 gr Ag Cl.

Ein ähnlich durchgeführter Versuch in Tetrachlor-kohlenstoff und in o-Dichlor-benzol verlief ebenso.

Der Stoff zersetzt sich bei 242° nach vorherigem Sintern und liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig reines Tetraphenyl-dithiopyrylen zurück, das bei 325° korr. Th. schmolz. Mischschmp. 325° korr. Th.

Bei längerem Stehen an der Luft verliert der Stoff seine goldgelbe Farbe ohne Gewichtsabnahme und wird mehr braunrot. Bei Erwärmen auf 80°—100° spaltet er Brom ab und wird schwarz, ohne seine kristalline Struktur zu verändern. Die Bromabgabe geht ohne Haltepunkt vor sich. Beim Erwärmen auf 120° beginnt Verschmierung.

Bei einem anderen Versuch wurden statt 6 Atomen 8 Atome Brom hinzugefügt. Der Anblick und die Weiterverarbeitung des Niederschlages war die gleiche wie oben. Die Analyse jedoch:

0,1084 gr Sbst.: 0,1440 gr Ag Br.
$C_{34}H_{24}S_2Br_8$ Ber.: 56,3% Br.
Gef.: 56,5% Br.

Bei einem weiteren Versuch wurden sogar 10 Atome Brom hinzugesetzt. Anblick und Weiterverarbeitung des Niederschlages wie vorher.

0,0909 gr, 0,0667 gr Sbst.: 0,1316 gr, 0,0969 gr Ag Br.
$C_{34}H_{24}S_2Br_{10}$ Ber.: 61,7% Br.
Gef.: 61,6%, 61,8% Br.

Setzt man nur roh abgewogene Mengen Brom hinzu, so ergibt die Analyse Werte, die zwischen stöchiometrischen Werten liegen.

Alle so gewonnenen bromreicheren Stoffe ließ ich wochenlang unter Äther stehen, wobei der Stoff allmählich eine rotbraune Farbe annahm.

0,1373 gr Sbst.: 0,1547 gr Ag Br.
$C_{34}H_{24}S_2Br_6$ Ber.: 49,1% Br.
Gef.: 48,0% Br.

Man sieht also, daß das über 6 Atome Brom hinaus addierte Brom nur locker gebunden ist (daher Auftreten von Bromreaktionen im Reaktions-gemisch nach Zugabe von 6 Atomen Brom). Die bromreicheren Stoffe verhalten sich beim Erhitzen und bei der Reduktion wie das Hexabromid.

Dithioxanthylen und Brom. Zu einer Lösung von 0,3 gr Dithioxanthylen in 70 ccm o-Dichlor-benzol gibt man eine Lösung von 0,36 gr Brom in Tetrachlor-kohlenstoff. Nach einiger Zeit fällt ein karminroter Niederschlag, der sich langsam zu Boden setzt (2 Stunden). Der Niederschlag wird scharf abgesaugt und sehr gut mit Äther gewaschen.

0,1955 gr Sbst.: 0,2557 gr CO_2, 0,0380 gr H_2O.
0,1440 gr Sbst.: 0,1862 gr Ag Br.
$C_{26}H_{16}S_2Br_6$ Ber.: 37,8% C, 1,9% H, 55,0% Br.
Gef.: 37,7% C, 2,2% H, 55,1% Br.

Bei 220° wird der Stoff plötzlich dunkel und erweicht, um sich bei 245° zu zersetzen. Manchmal erhält man aber auch ein Produkt gleicher Farbe (karminrot), das sich schon bei 192° zersetzt.

0,0594 gr Sbst.: 0,0767 gr Ag Br.
0,0891 gr Sbst.: 0,0467 gr $BaSO_4$.
$C_{26}H_{16}S_2Br_6$ Ber.: 55,0% Br, 7,4% S.
Gef.: 55,0% Br, 7,2% S.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig gewinnt man aus dem Dixanthionium-perbromid halogenfreies Dithioxanthylen zurück, dessen Schmelzpunkt der gleiche ist wie der des Präparates, das man zur Darstellung des Perbromides benutzt hat. (346° und 365° korr. Th.).

Behandelt man Dixanthylen in o-Dichlor-benzol mit Brom, so erhält man das bekannte ziegelrote Dixanthoxonium-perbromid.

Tetraphenyl-dithiopyrylen und Chlor. Zu einer Lösung von 0,25 gr Tetraphenyldithiopyrylen in 150 ccm Chloroform wurde eine Lösung von Chlor in Tetrachlor-kohlenstoff, die in 10 ccm 0,175 gr Chlor enthielt, aus einer Bürette zugetropft. Nach Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Lösung tiefschwarz. In dieser Lösung konnte man unter Umständen einige schwarze Flocken beobachten; meist war es aber unmöglich zu erkennen, was in der Lösung vorging. Nach Zugabe von 2 ccm = 2 Atome Chlor trat plötzlich Farbumschlag nach hellrot ein. Hier gab Tüpfelprobe des Reaktionsgemisches auf Kalium-jodid-stärkepapier erstmalig Bläuung. Der gebildete Stoff wurde mit 400 ccm Tetrachlor-kohlenstoff ausgefällt. Nach Zusammenflocken des Niederschlages (2 Stunden) wurde dieser abfiltriert und mit 50 ccm wasserfreiem Äther mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nun wurde wieder abfiltriert und meist ein hellroter Stoff erhalten. Manchmal war aber die Umwandlung in die schwarze Modifikation schon eingetreten. Die Isonitrilprobe war höchstens schwach positiv, also wägbare Mengen Lösungsmittel kaum zurückgehalten. Im Vakuumexsikkator

ging der rote Stoff nach einer Viertelstunde bis 5 Tagen in die schwarze Modifikation über. Diese löste sich leicht in Chloroform und ging beim Versetzen mit einer ganz geringen Menge Chlor wieder in die rote Modifikation über, die im Vakuum-exsikkator wieder schwarz wurde. Es gelang nicht, den bei der Darstellung zuerst entstehenden schwarzen Stoff zu isolieren und so die Identität der beiden schwarzen Stoffe zu erweisen. Versuchte man nämlich, den schwarzen Stoff bei der Darstellung durch Tetrachlor-kohlenstoff zu fällen, so erhielt man den roten Stoff, und die Lösung zeigte noch den Farbton einer Tetraphenyl-dithiopyrylen-lösung. Der rote Stoff wird bei gegen 80° dunkel, sintert wie der schwarze Stoff bei gegen 100° und schmilzt wie der schwarze Stoff bei 300°—310°.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wurde Tetraphenyl-dithiopyrylen halogenfrei zurückerhalten. Schmp. 325° korr. Th. Mischschmp. 325° korr. Th. Zweimal wurde beobachtet, daß der schwarze Stoff sich wieder aufhellte und beinahe die Farbe der roten Modifikation annahm. Analyse des schwarzen Stoffes:

0,1227 gr Sbst.: 0,3240 gr CO_2, 0,0477 gr H_2O.
0,0718 gr Sbst.: 0,0594 gr $BaSO_4$, 0,0367 gr Ag Cl.
0,1012 gr Sbst.: 0,0528 gr Ag Cl.
$C_{34}H_{24}S_2Cl_2$ Ber.: 71,9% C, 4,3% H, 11,3% S, 12,5% Cl.
Gef.: 72,0% C, 4,4% H, 11,4% S, 12,6%, 12,9% Cl.

Analyse des roten Stoffes:

0,1306 gr Sbst.: 0,3451 gr CO_2, 0,0515 gr H_2O.
0,0765 gr Sbst.: 0,0636 gr $BaSO_4$, 0,0389 gr Ag Cl.
0,0981 gr Sbst.: 0,0491 gr Ag Cl.
$C_{34}H_{24}S_2Cl_2$ Ber.: 71,9% C, 4,3% H, 11.3% S, 12,5% Cl.
Gef.: 72,1% C, 4,4% H, 11,4% S, 12,6%, 12,4% Cl.

Tetraphenyl-dipyrylen und Chlor. Versuche wie beim Schwefelisologen. Doch gelang es hier nicht, den roten Stoff näher zu untersuchen. Dieser entstand zwar manchmal bei Zugabe von 2 Atomen Chlor, ging aber beim Versuch, ihn zu isolieren, rasch in die schwarze Modifikation über. Diese sintert bei gegen 100°, um bei 305° zu schmelzen.

0,1167 gr, 0,1322 gr Sbst.: 0,3267 gr, 0,3694 gr CO_2.
0,0483 gr, 0,0561 gr H_2O.
0,0155 gr, 0,0173 gr Cl.
$C_{34}H_{24}O_2Cl_2$ Ber.: 76,3% C, 4,5% H, 13,3% Cl.
Gef.: 76,4% C, 4,6% H, 13,3% Cl.
Gef.: 76,2% C, 4,7% H, 13,1% Cl.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhielt ich halogenfreies Tetraphenyl-dipyrylen zurück. Schmp. 323° korr. Th. Mischschmp. 323° korr. Th.

Die Chlor-additions-produkte des Dixanthylens und des Dithioxanthylens konnten nicht rein erhalten werden, da Substitution durch Chlor unter Auftreten von Chlorwasserstoff nicht zu vermeiden war.

Die Versuche zur Darstellung des Tetraphenyl-dithio-dipyrylen-disulfons verliefen negativ. Oxydation von Tetraphenyl-dithio-dipyrylen mit Bichromat-Schwefelsäure oder mit Persulfat-Schwefelsäure zerstörten die Molekel völlig. Vorsichtige Oxydation mit Eisessig-Perhydrol in der Kälte griff überhaupt nicht an. In der Hitze zerstörte auch dieses Oxydationsmittel den Stoff unter Bildung von Schwefelsäure und eines kohlenstoff-haltigen Stoffes, der trotz aller Versuche nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Übrigens wird auch Tetraphenyl-dipyrylen von Eisessig-Perhydrol angegriffen. Das in sehr geringer Menge anfallende Reaktions-produkt ist sicher nicht Diphenyl-pyron.

Chlorierung von Chromonol.

Darstellung der Chromonole. Das einfache Chromonol wurde nach Arndt und Källner [1]) dargestellt. Kürzer und besser an Ausbeute ist der Weg über die Isonitroso-verbindung [2]).

1,6 gr Chromanon [3]) (Formel XXVIII) in wenig Amyl-alkohol gelöst, werden mit einer stark abgekühlten Lösung von 0,5 gr Kalium in 11 gr Amyl-alkohol versetzt. Die Mischung färbt sich rot. Hierzu gibt man 1,4 gr frisch dargestelltes Isoamyl-nitrit und setzt die Reaktion durch Erwärmen mit der Hand in Gang. Wird die Reaktionswärme fühlbar, so kühlt man ein wenig mit kaltem Wasser. Steigt die Temperatur doch weiter an, so kühlt man stärker. Einsetzen der Reaktion bei 35°, Höchsttemperatur 60°, Optimaltemperatur 50°. Ein Einleiten der Reaktion durch Erwärmen mit Bunsenbrenner o. ä. empfiehlt sich wegen örtlicher Überhitzungsgefahr nicht. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ stündigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird scharf abgesaugt und gut mit Äther gewaschen, bis der Niederschlag nicht mehr nach Amylalkohol riecht. Das Kalium-salz des Isonitroso-chromanons stellt ein kakaobraunes Pulver dar. Ausbeute 1,6 gr = 70 % der Theorie. Längeres Aufbewahren lässt das Kaliumsalz ver-

[1]) F. Arndt u. G. Källner B. **57**, 204 (1924).
[2]) vergl. P. Pfeiffer u. J. Oberlin B. **57**, 212 (1924).
[3]) F. Arndt u. G. Källner B. **57**, 200 (1924).

schmieren. Zum Aufbewahren stellt man sich besser die freie Isonitroso-verbindung (Formel XXIX) dar, indem man das Kaliumsalz in sehr verdünnter Natronlauge löst und mit verdünnter Essigsäure ansäuert. Es fällt ein kristalliner Niederschlag, der schwach gelb gefärbt ist. Der Stoff zersetzt sich in der Wärme; man erhält daher beim Umkristallisieren zwar gut ausgebildete, doch braune Kristalle. Der Stoff schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 155°.

Zur Darstellung des Chromonols löst man das Kaliumsalz in wenig schwach alkalischem Wasser und setzt dann für jedes Gramm Kaliumsalz 25 ccm 2-normaler Salzsäure zu. Beim Erwärmen flockt die freie Isonitroso-verbindung zusammen und geht bei weiterem Erwärmen bis auf geringe Schmieren langsam in Lösung. Man kocht einige Minuten und filtriert durch Glaswolle. Nach dem Abkühlen äthert man mit 50 ccm Äther aus, wäscht den Äther mit wenig Wasser und zieht das im Äther gelöste Chromonol mit wenig 1-normaler, aus destilliertem Wasser hergestellter Natronlauge aus. Den Auszug säuert man tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure an, wobei das Chromonol in gelben Flocken ausfällt. Schmp. des Rohproduktes: 175°. Zur weiteren Reinigung genügt je nach der Farbe des Rohproduktes Umkristallisieren aus wenig Methanol oder Sublimation im Vacuum (Badtemperatur 12 mm = 170/175). Aus Alkohol derbe, flache Nadeln, durch Sublimation derbe, kleine Pyramiden. Schmp. 181°. Mischschmp. mit Chromonol über Anil 181°. Ausbeute aus 1 gr Kaliumsalz 0,25 gr.

6-Methyl-chromonol. Darstellung über „reduziertes Anil“.[1]) 6-Methyl-chromanon, dargestellt analog der Darstellung des einfachen Chromanons[2]) in denselben Gewichtsverhältnissen und Ausbeuten, Schmp. 33/34°, Kp. 12 mm: 137°, wird mit der doppelten berechneten Menge p-Nitroso-dimethyl-anilin in wenig Äthanol gelöst und alkoholische Kalilauge solange hinzugegeben, bis auf weiteren Zusatz keine Reaktion mehr eintritt. Beim Abkühlen erhält man das reduzierte Anil in 25%iger Ausbeute in gelben Nädelchen vom Schmp. 158°. Zusatz von Hydrazo-benzol unter Verwendung nur eines Mols p-Nitroso-dimetyl-anilins ist zwecklos, da das 6-Methyl-chromanon mit dem letzteren schneller reagiert. Vorheriger Zusatz des Hydrazobenzols lässt alles verschmieren.

Das Oxydieren des reduzierten Anils geschah wie beim einfachen Chromonol vorgeschrieben und lieferte in 50%iger Ausbeute das Anil. Beim Verseifen dieses konnten nur sehr geringe Mengen 6-Methyl-chromonol erhalten werden.

---

[1]) vergl. F. Arndt u. G. Källner B. **57**, 204 (1924).
[2]) vergl. F. Arndt u. G. Källner B. **57**, 202 (1924).

Kuppeln von 6-Methyl-chromanon mit Nitroso-benzol zerstörte die Chromanon-molekel, wie heftiger Isonitril-geruch bewies.

Darstellung über 6-Methyl-isonitroso-chromanon. 1,8 gr 6-Methyl-chromanon, in wenig Amyl-alkohol gelöst, werden mit einer stark abgekühlten Lösung von 0,5 gr Kalium in 11 gr Amyl-alkohol versetzt. Die Lösung färbt sich rot. Zu dieser Lösung setzt man 1,4 gr frisch dargestelltes Amyl-nitrit. Weiterverfahren wie beim einfachen Chromanon. Ausbeute an Kaliumsalz = 65% der Theorie.

Zur Darstellung der freien Isonitroso-verbindung löst man das Kaliumsalz in wenig schwach alkalischem Wasser und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Man erhält so ein feinkristallines gelbes Pulver, das nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann. Schmp. 162° unter Bräunung und Zersetzung.

0,1510 gr Sbst.: 9,9 ccm N_2. 758 mm korr. 21°.
$C_{10}H_9O_3N$ Ber.: 7,3 % N.
Gef.: 7,4 % N.

Zur Darstellung des 6-Methyl-chromonols löst man das Kaliumsalz der Isonitroso-verbindung in wenig schwach alkalihaltigem Wasser und setzt für jedes Gramm Kaliumsalz 60 ccm 2-normaler Salzsäure zu. Das Bild der Reaktion ist in der Hitze das nämliche wie beim einfachen Chromonol. Von geringen Verharzungs-produkten wird heiss abfiltriert. Beim Erkalten jedoch kristallisiert das 6-Methyl-chromonol in schönen, langen, schwach gelben, etwas verfilzten Nadeln aus. Schmp. 175°. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Ausäthern und Weiterverarbeiten wie beim einfachen Chromonol noch etwas, weniger reines 6-Methyl-chromonol. Ausbeute direkt: 45% der Theorie; Gesamtausbeute: 60—70% der Theorie. Durch Umkristallisieren aus wenig Methanol unter Zusatz von Tierkohle oder durch Vakuum-sublimation (bei grösseren Mengen aus einer Patrone; Badtemperatur 12 mm: 175/180°) erhält man es völlig farblos. Aus Alkohol Nadeln, durch Sublimation kleine, derbe Pyramiden.

0,1121 gr Sbst.: 0,2798 gr CO_2, 0,0478 gr H_2O.
$C_{10}H_8O_3$ Ber.: 68,2% C, 4,6% H.
Gef.: 68,1% C, 4,8% H.

Darstellung der Chlor-chromonole. 2-Chlor-chromonol (Formel XXXI). Man raucht Chromonol mit dem fünffachen Ueberschuss an reinem Sulfuryl-chlorid zuerst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum bis zur Trockene ab. Das Reaktions-produkt erhält man nach Umkristallisieren aus Eisessig,

Methanol oder Benzol in kurzen, weissen Nadeln vom Schmp. 208°. Der Stoff löst sich leicht in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und ist gegen Wasser beständig. Durch Behandeln von Chromonol in Chloroform mit Chlor erhält man den gleichen Stoff.

0,1622 gr Sbst. : 0,3285 gr CO_2, 0,0400 gr H_2O, 0,0297 gr Cl.
$C_9H_5O_3Cl$ Ber.: 55,0 % C, 2,6 % H, 18,1 % Cl.
Gef.: 55,2 % C, 2,8 % H, 18,3 % Cl.

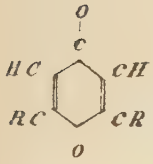
Der Stoff ist also Monochlor-chromonol. Auch bei fünfstündigem Erhitzen von Chromonol mit Sulfuryl-chlorid im Bombenrohr auf 120° erhält man nur Monochlor-chromonol.

6-Methyl-2-chlor-chromonol. (XXX). 6-Methyl-chromonol wird ebenso wie das einfache Chromonol mit dem fünffachen Überschuß von Sulfuryl-chlorid behandelt. Das Rohprodukt fällt leicht schmierig an. Man kocht es dann mit Wasser auf. Beim Erkalten scheidet sich das Chlor-chromonol in Flocken aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol oder Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 192°.

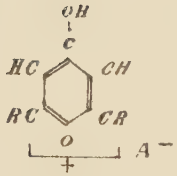
0,1251 gr Sbst. : 0,2608 gr CO_2, 0,0376 gr H_2O, 0,0211 gr Cl
$C_{10}H_7O_3Cl$. Ber. : 57,0 % C, 3,4 % H, 16,9 % Cl.
Gef. : 56,9 % C, 3,4 % H, 16,9 % Cl.

Nach achtstündigem Erhitzen auf 120° im Bombenrohr wurde aus 6-Methyl-chromonol und Sulfuryl-chlorid ein sehr schmieriges Produkt erhalten, aus dem durch Ausziehen mit kochendem Wasser und Abkühlen das Monochlor-6-methyl-chromonol erhalten werden konnte. Das wässrige Filtrat wurde mit Äther erschöpfend extrahiert; nach Verdunsten des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das brenzlich-kresolartig roch und nicht zur Kristallisation zu bringen war.

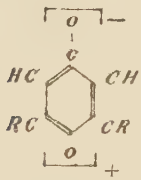
Formelregister



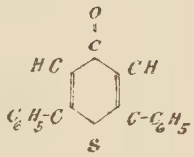
I



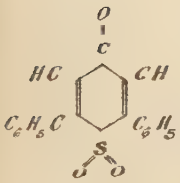
II



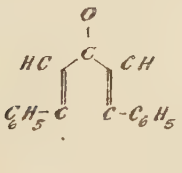
III



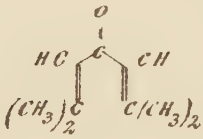
IV



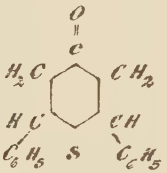
V



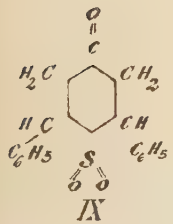
VI



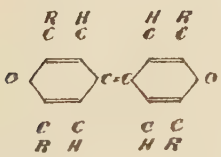
VII



VIII

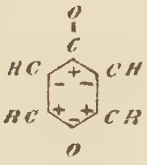


IX

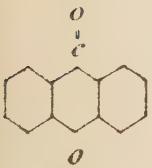


X

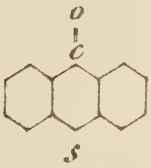
XI



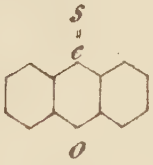
XII



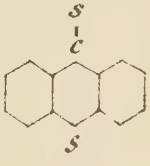
XIII



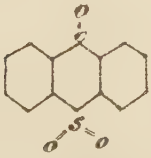
XIV



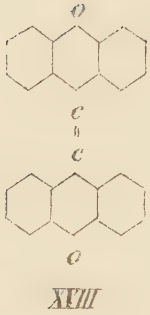
XV



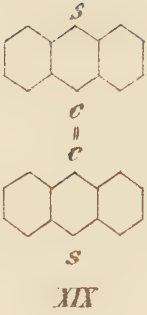
XVI



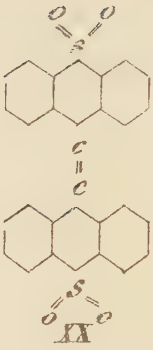
XVII



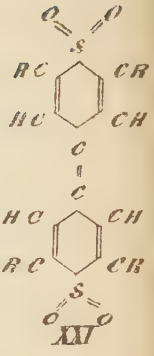
XVIII



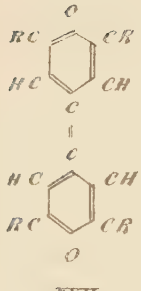
XIX



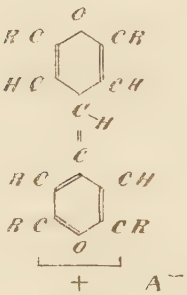
XX



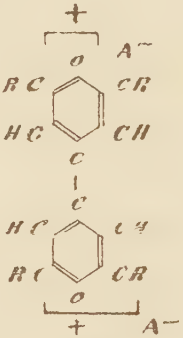
XXI



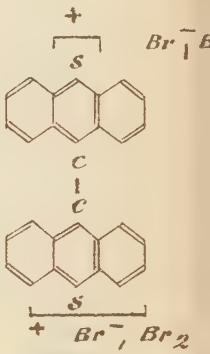
XXII



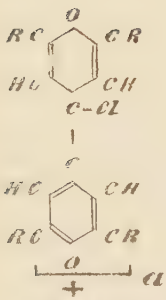
XXIII



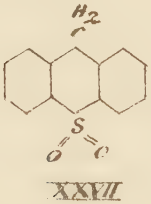
XXIV



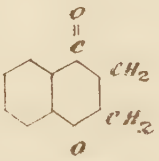
XXV



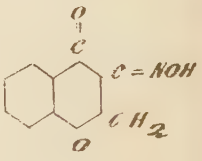
XXVI



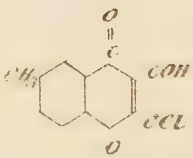
XXVII



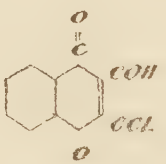
XXVIII



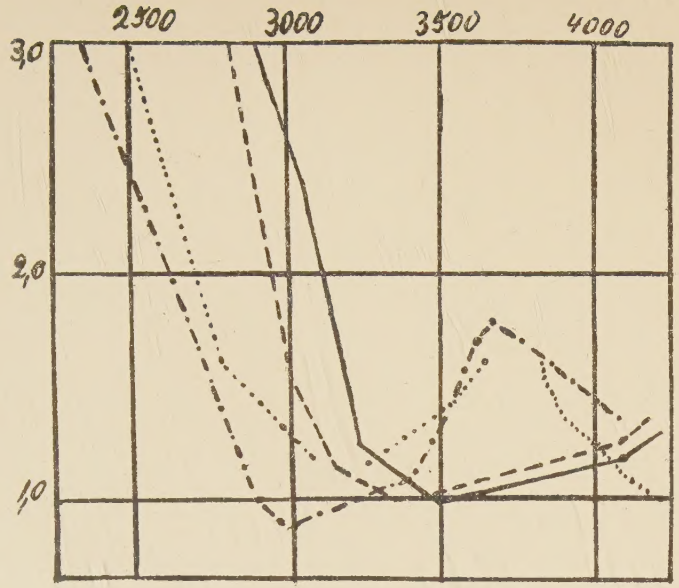
XXVIIII



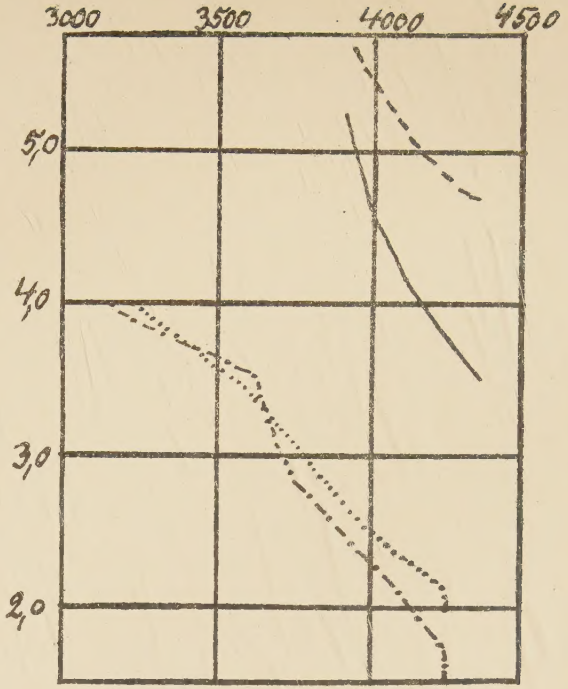
XXX



XXXI



I.—Diphenylpyron. II.---Diphenyl-Thiopyron
III.....Dibenzal-aceton. IV.....Diphenyl-Thiopyron-sulfon.



V.—Dimethyl-sulfid. VI.---Dimethyl sulfon
VII---Diphenyl-Thio-pyranon. VIII.....Diphenyl-Thio-pyranon-sulfon

Lebenslauf.

Ich, Lothar Lorenz, wurde am 21. Februar 1904 in Breslau als Sohn des Kaufmanns Maximilian Lorenz und seiner Ehefrau Emma, geb. Brahm geboren. Von Ostern 1910 bis Ostern 1918 besuchte ich das Friedrichs-Gymnasium in Breslau, von Ostern 1918 ab das Maria-Magdalenen-Gymnasium in Breslau, wo ich Ostern 1922 meine Reifeprüfung ablegte.

Vom 1. April bis 1. Oktober 1922 war ich Apothekerpraktikant in Breslau. Darauf studierte ich Chemie an der Schles. Friedrich-Wilhelm Universität zu Breslau. Im November 1924 bestand ich mein anorganisches, im Mai 1925 mein organisches Verbandsexamen. Auf Anregung von Prof. Dr. Arndt führte ich die Untersuchungen aus, deren Ergebnisse in dieser Arbeit zusammengefaßt sind. Am 18. Mai 1927 bestand ich mein Examen rigorosum.

Während meines Studiums arbeitete ich praktisch in der Kokerei der Gustavgrube Rothenbach, in der Teerdestillation der Rütgerswerke in Mochbern bei Breslau und im chemischen Laboratorium der Linke-Hofmann-Werke in Breslau.

Vorlesungen und Übungen hörte ich in Chemie, Physik, physikalischer Chemie, Mathematik, Geologie, Botanik, Urheber- und Erfinderrecht und allgemeine Betriebswirtschaftslehre bei den Herren:

Arndt, Bartels, Biltz, Cloos, Eucken, Herz, Koschmieder, Königs, Ladenburg, Lummer, Meyer, Nöther, Obst, Pax, Ruff, Schöndorf, Wätzmann und Winkler.

Allen diesen Herren gebührt für die zuteilgewordene Belehrung mein bester Dank.

Ganz besonderen Dank aber schulde ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Arndt, und dem Direktor des chem. Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Biltz für vielfache Anregung und wissenschaftliche Förderung.